

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

702

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10036179 A**

(43) Date of publication of application: **10.02.98**

(51) Int. Cl

C04B 38/06

(21) Application number: **08193764**

(22) Date of filing: **23.07.96**

(71) Applicant: **SHOWA DENKO KK**

(72) Inventor: **MURAKAMI SHIGERU
INADA TATSUYA**

(54) PRODUCTION OF POROUS CARBON PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous carbon plate for fuel cells having adequate pore diameter and good physical property by impregnating a thermosetting resin into a paper sheet obtained from slurry containing a thermoplastic resin capable of carbonizing and an organic polymer fiber and baking and carbonizing the impregnated sheet.

SOLUTION: Slurry containing (A) 1-50wt.% thermoplastic resin capable of carbonizing and (B) 50-99wt.% organic polymer fiber capable of carrying out solid phase carbonization as solid contents is made into a paper sheet and (C) a thermosetting resin is impregnated into

the resultant paper sheet and the impregnated paper sheet is baked and carbonized at 2000°C (preferably 2500°C) to provide the objective porous carbon plate. The component A includes a vinyl chloride resin, an acrylic resin, etc., and is preferably used in a state of powder or fiber. The component B includes rayon, a phenol resin, an infusible polyacrylonitrile fiber, etc. Backing and carbonizing are carried out under non-oxidizing atmosphere in a state clamped with graphite plates. The porous carbon plate suitable for fuel cells, excellent in electric and thermal conductivity, hardly causing wetting and having proper hole diameter is obtained by the method.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36179

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/06			C 0 4 B 38/06	F G

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-193764	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月23日	(72) 発明者	村上 繁 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式 会社大町工場内
		(72) 発明者	稲田 達也 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式 会社大町工場内
		(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 多孔質炭素板の製造法

(57) 【要約】

【課題】 電気伝導性、熱伝導性に優れ、圧縮強度が高く、濡れにくく、適切な気孔径を持つ燃料電池用多孔質炭素板を提供すること。

【解決手段】 炭素化可能な熱可塑性樹脂と固相炭化可能な有機高分子繊維とを固形分として含むスラリーを抄紙後、該抄紙シートに熱硬化性樹脂を含浸させ、焼成炭素化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素化可能な熱可塑性樹脂1～50重量%と、固相炭化可能な有機高分子繊維50～99重量%とを固形分として含むスラリーを抄紙後、該抄紙シートに熱硬化性樹脂を含浸させ、2000℃以上で焼成炭素化することを特徴とする多孔質炭素板の製造法。

【請求項2】 炭素化可能な熱可塑性樹脂5～50重量%と、炭素粉末もしくは炭素繊維1～10重量%と、固相炭化可能な有機高分子繊維40～94重量%とを固形分として含むスラリーを抄紙後、該抄紙シートに熱硬化性樹脂を含浸させ、2000℃以上で焼成炭素化することを特徴とする多孔質炭素板の製造法。

【請求項3】 熱硬化性樹脂を150℃で30分間硬化させたときに得られる固形分に対して、8～40重量%の炭素粉末もしくは炭素繊維を該熱硬化性樹脂にあらかじめ混合しておき、これに抄紙シートを含浸することを特徴とする請求項1または2に記載の多孔質炭素板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池の電極などに使用される多孔質炭素板を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池用多孔質炭素板は、一般的には、レーヨン繊維などのいわゆる有機繊維を抄紙し、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を含浸後、硬化もしくは積層圧着硬化し、焼成することにより製造されている。しかし、該多孔質炭素板は、燃料電池自体の高性能化、低コスト化、品質の均一化、あるいはさまざまな種類の燃料電池への対応などといった目標を達成するための障害となる以下のような問題点を有しており、これらを順次解決していく必要がある。

【0003】 (1) 多孔質炭素板の気孔径を調整することが困難。燃料電池の種類により、多孔質炭素板の気孔径の好適範囲が異なるが、これを調整した多孔質炭素板を製造するのは難しかった。ちなみに、リン酸型燃料電池では、気孔径の小さい方が電池の寿命に好影響を与える。

(2) 多孔質炭素板の厚み方向の電気伝導性および熱伝導性が不十分。多孔質炭素板は、通常数枚のシートを貼り合わせて作製するため、シート間を接着しなければならない。ところが、接着剤として作用する熱硬化性樹脂は、通常電気伝導性および熱伝導性に乏しいため、多孔質炭素板の厚み方向の電気伝導性および熱伝導性が不足していた。

【0004】 (3) 多孔質炭素板は、使用中に圧縮クリープが発生しやすい。多孔質炭素板は、通常数枚のシートを貼り合わせて作製されている。燃料電池は、複数の炭素板を締めあげる形で使用するため、シート間のズレなどにより圧縮クリープが発生しやすかった。

(4) 多孔質炭素板がリン酸に濡れやすい。リン酸型燃料電池では、炭素板のリン酸に対する濡れやすさが電池の寿命に影響する。濡れにくい炭素板の方が、リン酸の保持能力が高く、電池の寿命も長くなる。従来の多孔質炭素板は、リン酸に濡れやすいものが多かった。

【0005】 これらの問題点を改良する目的で、これまでに多くの特許出願がなされている。例えば、特開平2-184510号、特開平3-103375号、特開平5-254957号、特開平5-67469号、特開平5-194056号、特開平6-60884号、特開昭62-7617号、特開昭61-236664号などを挙げることができる。しかしながら、いずれの提案においても、多孔質炭素板の持つ問題をすべて解決するには至っていない。

【0006】 そこで、従来の製法について詳細に検討し直したところ、いくつかの知見を得ることができた。

(1) 熱硬化性樹脂の含浸量を増すと、強度、電気伝導性、熱伝導性などの物性が向上し、気孔径が小さくなる傾向を示す。しかし、積層圧着工程で樹脂を含浸したシートが潰れやすくなり、かさ高いシートを得ることが難しくなる。

(2) 熱硬化性樹脂液中に炭素粉末を混合し含浸すると、電気伝導性、熱伝導性などの物性は向上する。しかし、炭素繊維間のバインダーが減少するため、強度は低下する。

【0007】 (3) 抄紙の工程で炭素粉末、あるいは炭素繊維を混合して抄紙すると、含浸液中に炭素粉末、あるいは炭素繊維を混合して含浸する場合に比べて電気伝導性、熱伝導性などの物性はより向上するが、強度はより低下する。

(4) 従来の製法による気孔径の支配因子は、原料の有機繊維の太さであり、微妙な気孔径のコントロールは難しい。

(5) 一般的な有機繊維およびフェノール樹脂を原料とする従来の製法においては、濡れ性の支配因子は熱処理温度であり、3000℃近くになって初めて濡れ性が大きく改善される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記の点に鑑み、本発明は、電気伝導性、熱伝導性に優れ、圧縮強度が高く、濡れにくく、適切な気孔径を持つ燃料電池用多孔質炭素板を製造することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明は、抄紙用スラリーの原料として、炭素化可能な熱可塑性樹脂と、固相炭化可能な有機高分子繊維とを使用することを特徴とするものであり、これにより抄紙シート間の結合が強固になり、圧縮強度が高く、電気伝導性、熱伝導性にも改善のみられる多孔質炭素板が得られる。請求項2記載の発明は、抄紙用スラリーの原料として、炭素化

可能な熱可塑性樹脂と、炭素粉末もしくは炭素繊維と、固相炭化可能な有機高分子繊維とを使用することを特徴とするものであり、これにより抄紙シート間の電気および熱の伝導性が向上し、請求項1の炭素板よりも電気伝導性および熱伝導性に優れた多孔質炭素板が得られる。請求項3記載の発明は、炭素粉末もしくは炭素繊維を熱硬化性樹脂にあらかじめ混合しておき、これに抄紙シートを含浸することを特徴とするものであり、これによりシート間の電気および熱の伝導性がさらに向上し、請求項1および2の炭素板よりもさらに電気伝導性および熱伝導性に優れた多孔質炭素板が得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、詳細に説明する。炭素化可能な熱可塑性樹脂をあらかじめスラリーに配合することで、従来の多孔質炭素板の製法の多くの問題点を改善することができる。すなわち、従来の製法においては、多孔質炭素板中の繊維間のバインダーとして作用する熱硬化性樹脂の含浸量を増やすと、積層圧着したグリーン積層板をかさ高にすることが難しく、得られる多孔質炭素板もかさ高にはできなかった。本発明の製法においては、熱可塑性樹脂がバインダーとして作用する。焼成炭素化などの高温処理を行うと、熱可塑性樹脂は溶融炭化することで繊維間のバインダーとして働き、その結果かさ高い多孔質炭素板を得ることができる。

【0011】本発明に係る多孔質炭素板の第1の製造法は、炭素化可能な熱可塑性樹脂と、固相炭化可能な有機高分子繊維とを固形分として含むスラリーを抄紙後、該抄紙シートに熱硬化性樹脂を含浸させ、焼成炭素化することを特徴とする。

【0012】炭素化可能な熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニロン樹脂、アクリル樹脂、ナイロンなどが挙げられる。いずれの樹脂も、残炭率40%以上のものが好ましい。樹脂の形態としては、粉状、薄片状、繊維状など、抄紙可能な形態であれば使用することができる。抄紙性を考慮した場合は粉状、繊維状が好ましい。粉状の場合は、粒径0.5mm以下、繊維状の場合は、1～50デニール、2～30mmカット品を使用することはさらに好ましい。熱可塑性樹脂は、スラリー中に含まれる固形分のうち1～50重量%とすることが好ましい。1重量%を下回ると、バインダーとしての機能を発現しにくくなり、50重量%以上では、焼成炭素化などの高温処理時に潰れやすくなり、かさ高い多孔質炭素板を得るのが難しくなる。

【0013】固相炭化可能な有機高分子繊維としては、レーヨン繊維、フェノール樹脂繊維、不融化处理されたポリアクリロニトリル繊維、ピッチ繊維などが挙げられる。コスト面、作業性を考慮すると、レーヨン繊維、フェノール樹脂繊維などが好ましい。

【0014】抄紙工程においては、抄紙性を考慮し、パ

ルプなどの一般的に使用される原料を必要に応じて添加することができる。これらの配合量は、欲する多孔質炭素板の物性に大きな影響を及ぼさない程度であればよい。添加量が多すぎると、かさ高い抄紙シートを得にくくなり、添加量が少なすぎると、抄紙性の改善が認められなくなる。

【0015】得られた抄紙シートを熱硬化性樹脂に含浸する。この時用いることのできる熱硬化性樹脂の例として、フェノール樹脂、フラン樹脂などを挙げることができる。熱硬化性樹脂を含浸させた抄紙シートは、そのまま、もしくは積層した状態で荷重下で加熱される。ここで、積層圧着は、原料として使用した熱可塑性樹脂の軟化点より高い温度で行うとよい。これにより、熱可塑性樹脂はシート間のバインダーとしての機能を発揮し、圧縮クリープの発生を減少させることができると考えられる。

【0016】こうして得られたグリーン成形体を常法に従って黒鉛板などに挟持し、非酸化性雰囲気下で焼成炭素化する。前述の知見においては、一般的に有機繊維、フェノール樹脂を原料とした従来の製法では、3000℃近くの処理温度になって初めてリン酸に対する濡れ性が改善されるのとことであつたが、本発明に係る製造法では、焼成炭素化を2000℃以上で行えば、濡れにくい多孔質炭素板が得られる。焼成炭素化を2500℃以上で行うことはさらに好ましい。すなわち、パッキングコークス、N₂ガスなどの非酸化性雰囲気下、グリーン成形体を黒鉛板などで挟持して800～1000℃で焼成後、真空炉、ガス置換炉、アチソン炉などを用いて2000℃以上で処理する。室温から2000℃以上まで一度で処理できるタイプの炉であれば、1回で焼成しても差し支えない。ただし、炭素骨格が仕上がるまでの800℃程度までは、急激な昇温を行うと、多孔質炭素板に反りやヒビが発生しやすくなるので、1分当たり10℃以下で昇温を行うことが好ましい。

【0017】本発明に係る多孔質炭素板の第2の製造法は、炭素化可能な熱可塑性樹脂と、炭素粉末もしくは炭素繊維と、固相炭化可能な有機高分子繊維とを固形分として含むスラリーを抄紙後、該抄紙シートに熱硬化性樹脂を含浸させ、焼成炭素化することを特徴とする。

【0018】前述の知見によれば、炭素粉末および炭素繊維は、多孔質炭素板の電気伝導性、熱伝導性などの向上に効果があるが、従来の製法では、高い強度を持つ多孔質炭素板を得ることは困難であつた。本発明では、熱可塑性樹脂と、炭素粉末もしくは炭素繊維を共存させることで、高い強度を持つ多孔質炭素板を得ることができる。炭素粉末および炭素繊維の配合量は、抄紙性、多孔質炭素板の物性などを考慮すると、スラリー中に含まれる固形分のうち1～10重量%とすることが好ましい。また、炭素粉末および炭素繊維は、入手可能なものを適宜使用すればよいが、抄紙性を考慮すると、炭素粉末は

粒径30 μ m以下のものが好ましく、炭素繊維は、長さ1mm以下のピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、気相法炭素繊維などが好ましい。

【0019】熱可塑性樹脂は、炭素粉末もしくは炭素繊維と共存する場合、スラリー中に含まれる固形分のうち5〜50重量%とすることが好ましい。5重量%を下回ると、多孔質炭素板の強度向上が難しくなり、50重量%を越えると、焼成炭素化などの高温処理時に潰れやすくなり、かさ高い多孔質炭素板を得るのが難しくなる。

【0020】本発明に係る多孔質炭素板の第3の製造法は、第1および第2の製造法で得られた抄紙シートを、炭素粉末もしくは炭素繊維を熱硬化性樹脂にあらかじめ混合したものに含浸することを特徴とする。

【0021】前述の知見の通り、炭素粉末および炭素繊維は、熱硬化性樹脂に混合して使用しても、多孔質炭素板の電気伝導性、熱伝導性などの向上に効果がある。従来の製法では、高い強度を持つ多孔質炭素板を得ることは困難であったが、本発明では、熱可塑性樹脂と併用することで、高い強度を持つ多孔質炭素板を得ることができる。炭素粉末および炭素繊維は、熱硬化性樹脂を150℃で30分間硬化させたときに得られる固形分に対して、8〜40重量%とすることが好ましい。8重量%を下回ると、電気伝導性、熱伝導性などの向上が認められず、40重量%を越えると、強度の低下が見られる。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。以下に示すAからEまでの抄紙シートを作製した。また、比較用として抄紙シートFを作製した。なお、木材パルプ、アバカパルプ（マニラ麻）は、効率的に抄紙するため、適度に叩解して使用した。

【0023】（抄紙シートA）塩化ビニール樹脂粉末（日本カーバイド工業（株）製、粒径0.3mm）30重量部、レーヨン繊維（ダイワボウレーヨン（株）製、15デニール×8mm）50重量部、木材パルプ10重量部、アバカパルプ10重量部を混合したスラリーを抄紙し、米坪量100g/m²、厚さ0.5mmのシートを得た。

【0024】（抄紙シートB）アクリル繊維（旭化成（株）製、3デニール×5mm）10重量部、レーヨン繊維（ダイワボウレーヨン（株）製、8デニール×5mm）70重量部、木材パルプ20重量部を混合したスラリーを抄紙し、米坪量110g/m²、厚さ0.5mmのシートを得た。

【0025】（抄紙シートC）アクリル繊維（旭化成（株）製、3デニール×5mm）25重量部、レーヨン繊維（ダイワボウレーヨン（株）製、8デニール×5mm）70重量部、木材パルプ20重量部を混合したスラリーを抄紙し、米坪量110g/m²、厚さ0.5mmのシートを得た。

【0026】（抄紙シートD）塩化ビニール樹脂粉末（日本カーバイド工業（株）製、粒径0.3mm）30重量部、レーヨン繊維（ダイワボウレーヨン（株）製、15デニール×8mm）50重量部、木材パルプ10重量部、アバカパルプ10重量部、炭素粉末（昭和電工（株）製、粒径10 μ m）5重量部を混合したスラリーを抄紙し、米坪量110g/m²、厚さ0.5mmのシートを得た。

【0027】（抄紙シートE）アクリル繊維（旭化成（株）製、3デニール×5mm）10重量部、レーヨン繊維（ダイワボウレーヨン（株）製、8デニール×5mm）70重量部、木材パルプ20重量部、炭素繊維（昭和電工（株）製、気相法炭素繊維）7重量部を混合したスラリーを抄紙し、米坪量100g/m²、厚さ0.5mmのシートを得た。

【0028】（抄紙シートF）レーヨン繊維（ダイワボウレーヨン（株）製、8デニール×5mm）70重量部、木材パルプ20重量部を混合したスラリーを抄紙し、米坪量100g/m²、厚さ0.5mmのシートを得た。

【0029】抄紙シートを含浸する熱硬化性樹脂については、以下の3種類を用意した。

（熱硬化性樹脂①）フェノール樹脂（昭和高分子（株）製、BXS743）を使用。

（熱硬化性樹脂②）フェノール樹脂（昭和高分子（株）製、BXS743）に、炭素粉末（昭和電工（株）製、粒径5 μ m）を15重量%混合した。

（熱硬化性樹脂③）フェノール樹脂（昭和高分子（株）製、BXS743）に、炭素繊維（昭和電工（株）製、気相法炭素繊維）を15重量%混合した。

【0030】実施例として、抄紙シートAからEの5種類と熱硬化性樹脂3種類の組み合わせ、計15通りについて検討した。また、比較例として、抄紙シートFと熱硬化性樹脂3種類の組み合わせ、計3通りについて検討した。

【0031】

【表1】

	抄紙シート種類	含浸液種類	含浸量(%)	グリーン成形板かさ密度 (g/cm^3)
実施例1	A	①	51	0.61
実施例2	A	②	61	0.65
実施例3	A	③	54	0.64
実施例4	B	①	60	0.63
実施例5	B	②	55	0.62
実施例6	B	③	57	0.65
実施例7	C	①	52	0.67
実施例8	C	②	50	0.64
実施例9	C	③	54	0.61
実施例10	D	①	60	0.68
実施例11	D	②	59	0.70
実施例12	D	③	61	0.64
実施例13	E	①	54	0.60
実施例14	E	②	57	0.63
実施例15	E	③	51	0.64
比較例1	F	①	55	0.65
比較例2	F	②	58	0.68
比較例3	F	③	49	0.67

【0032】表1において、含浸量は、熱硬化性樹脂に含浸した抄紙シートを150℃で30分間乾燥し、該抄紙シートの重量増加分から算出した。含浸量は、全てのシートにおいて55%とすることを目標とし、熱硬化性樹脂にメタノールを添加して希釈することで調整した。

【0033】得られた含浸済み抄紙シートは、100℃で3分間予備乾燥を行い、それぞれ5枚ずつ積層状態にしたものを150℃で30分間加熱圧着し、グリーン成形板とした。この時加圧圧力は、全てのグリーン成形板において、かさ密度が $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ となることを目標とし、 $0.5\sim 1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲で調整し

た。

【0034】得られたグリーン成形板を黒鉛板に挟持し、窒素雰囲気下、毎分5℃ずつ1000℃まで昇温させ、10日間焼成した。その後、アチソン型黒鉛化炉で、2500℃で3時間処理した。得られた多孔質炭素板は、いずれも良好な外観を呈していた。それぞれの多孔質炭素板について、物性を測定した。その結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

	気孔径 (μm)	固有抵抗 ($\mu\Omega\text{cm}$)	熱伝導率 ($\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$)	圧縮クリープ (%)	かさ密度 (g/cm^3)	リン酸吸収速度 (秒)
実施例1	39	3800	4.5	0.01以下	0.68	21
実施例2	41	2900	5.7	0.01以下	0.69	23
実施例3	38	2800	5.9	0.01以下	0.67	25
実施例4	35	3300	4.7	0.01以下	0.69	18
実施例5	37	2700	6.0	0.01以下	0.66	20
実施例6	33	2500	6.4	0.01以下	0.67	22
実施例7	25	3400	4.6	0.01以下	0.68	23
実施例8	27	2400	6.6	0.01以下	0.68	26
実施例9	23	2300	6.8	0.01以下	0.67	28
実施例10	43	2800	6.2	0.01以下	0.65	22
実施例11	46	2500	6.7	0.01以下	0.72	24
実施例12	41	2300	6.9	0.01以下	0.71	27
実施例13	41	2400	6.7	0.01以下	0.64	20
実施例14	44	2300	6.8	0.01以下	0.66	23
実施例15	40	2200	6.9	0.01以下	0.65	25
比較例1	38	5600	2.5	0.04	0.69	3
比較例2	40	4800	2.8	0.08	0.71	6
比較例3	36	4500	3.0	0.05	0.69	7

【0036】表2において、気孔径は、水銀圧入法を用いて測定した。固有抵抗は、四端子法を用いて測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法を用いて、室温にて測定した。圧縮クリープは、多孔質炭素板に、300°Cにおいて10kg/cm²の荷重をかけ、500時間経過後の初期厚さに対する厚さ変化率で示した。かさ密度は、重量と体積から算出した。リン酸吸収速度は、多孔質炭素板に105%ポリリン酸0.03gを滴下した時、ポリリン酸が多孔質炭素板に吸収されるまでの時間で示した。

【0037】まず第1に、炭素化可能な熱可塑性樹脂のスラリーへの添加による物性の変化を判断するため、比較例1と、実施例4とを比較すると、圧縮クリープは、0.04%から0.01%以下(測定限界値以下)に、リン酸吸収速度は、3秒から18秒に、それぞれ改善されていることがわかる。さらに、固有抵抗は5600か

ら3300に、熱伝導率は2.5から4.7に改善されている。すなわち、炭素化可能な熱可塑性樹脂の添加により、多孔質炭素板の物性は好ましい方向へ大きく変化したことがわかる。

【0038】第2に、炭素粉末のスラリーへの添加による物性の変化を判断するため、実施例1と、実施例10とを比較すると、固有抵抗は3800から2800に、熱伝導率は4.5から6.2に改善されている。すなわち、炭素粉末の添加により、さらに好ましい多孔質炭素板が得られていることがわかる。

【0039】第3に、炭素化可能な熱可塑性樹脂の量の変化については、実施例4と実施例7を比較すればよい。すると、気孔径が35 μm から25 μm へと小さくなっていることがわかる。このことは、熱可塑性樹脂の量を調整することで、ある程度の範囲で気孔径をコントロールできるという可能性を示唆するものである。

【0040】第4に、炭素粉末の熱硬化性樹脂への添加による物性の変化を判断するため、実施例1と、実施例2とを比較すると、固有抵抗は3800から2900に、熱伝導率は4.5から5.7に改善されている。すなわち、炭素粉末を熱硬化性樹脂に添加することで、いっそう好ましい多孔質炭素板が得られていることがわか

る。

【0041】

【発明の効果】上述のごとく、本発明は従来の製法の特徴問題を一挙に解決し、高性能な多孔質炭素板を安定的かつ安価に製造することができるようになった。